

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/055721 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/90 //**
(A01N 43/90, 37:06)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013936

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 073.5 10. Dezember 2003 (10.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TORMO I BLASCO**,
Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudendach
(DE). **GROTE, Thomas** [DE/DE]; Im Höhnhausen 18,
67157 Wachenheim (DE). **SCHERER, Maria** [DE/DE];
Hermann-Jürgens-Str. 30, 76829 Godramstein (DE).
STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Frein-
sheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE];
Donnersbergstr. 9, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHÖFL**,
Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

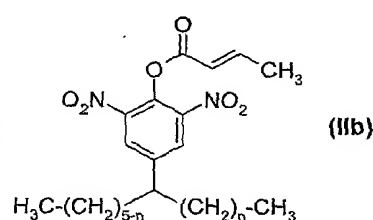
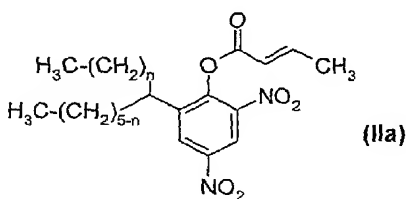
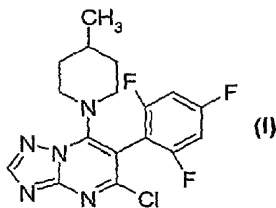
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



(57) **Abstract:** The invention relates to fungicidal mixtures containing the following active ingredients: 1) a triazolopyrimidine derivative of general formula (I) and 2) dinocap of formula (II), composed of the dinitrophenol derivatives of formulae (IIa) and (IIb), in which n represents 0, 1 or 2, in a synergistically active quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi and to agents containing said fungicidal mixtures.

(57) **Zusammenfassung:** Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel (I), und 2) Dinocap der Formel (II), bestehend aus den Dinitrophenolderivaten der Formeln (IIa) und (IIb), wobei n für 0, 1 oder 2 steht, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

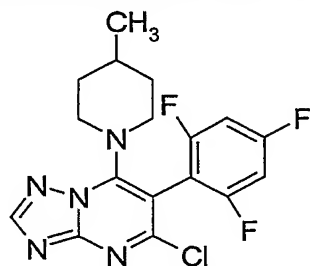
WO 2005/055721 A1

Fungizide Mischungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

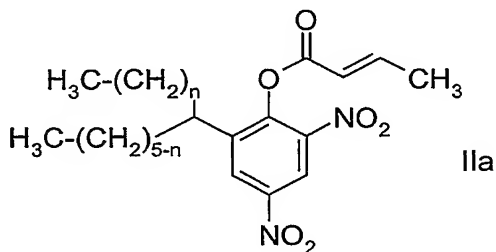
(1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,



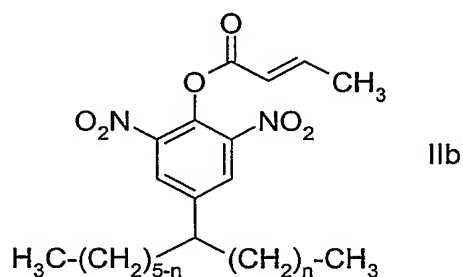
I

10 und

(2) Dinocap der Formel II, bestehend aus den Dinitrophenolderivaten der Formeln IIa und IIb,



IIa



IIb

15 wobei n für 0, 1 oder 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

20 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit dem Mischprodukt II und die Verwendung der Verbindung I mit dem Mischprodukt II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

25 Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit anderen Wirkstoffen sind allgemein aus EP-A 988 790 und US 6 268 371 bekannt.

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

- 5 Die in US 6 268 371 beschriebenen Mischungen werden als besonders gegen Reiskrankheiten wirksam beschrieben.

- 10 Das Mischprodukt II, bestehend aus den Verbindungen IIa und IIb, 2,6-Dinitro-4-octylphenylcrotonat und 2,4-Dinitro-6-octylphenylcrotonat, wobei „Octyl“ eine Mischung aus 1-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl und 1-Propylpentyl bedeutet, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (US 2 526 660 und US 2 810 767; common name: Dinocap) und seit langem als Fungizid gegen Mehltau-erkrankungen im Markt etabliert.

- 15 Die fungizide Wirkung der bekannten Mischungen kann nicht immer völlig befriedigen. Insbesondere deren Wirkung gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* lässt zu wünschen übrig.

- 20 Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

- 25 Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen bevorzugt Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

- 30 Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen bei möglichst geringen Aufwandsmengen lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei möglichst geringer Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine ausreichende Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.
- 35

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und Dinocap II oder bei Anwendung der Verbindung I und Dinocap II

nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den jeweiligen Einzelkomponenten (1), bzw. (2) (synergistische Mischungen).

Die Mischungen der Verbindung I und Dinocap der Formel II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und Dinocap der Formel II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* an Äpfeln, *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind besonders zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* geeignet.

Das biologische Verhalten von *Oomyceten* weicht deutlich von dem der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, und *Basidiomyceten* ab, denn *Oomyceten* sind biologisch eher mit Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen gegen „echte Pilze“, wie *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, und *Basidiomyceten* nur eingeschränkt auf *Oomyceten* übertragbar.

Oomyceten verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch *Rebenperonospora* verursacht.

5

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen den reinen Wirkstoff der Formel I und der Formeln IIa und IIb ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

10

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:

15

- Acylalanine wie Benalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Myclozolin, Procymidon,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Pyroquilon, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenyl-derivate wie Binapacryl, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Carpropamid, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fosetyl, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Fluoxastrobin, Metominostrobin, Orysastrobin oder Pyraclostrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Flumetover.

20

25

30

35

40

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt. Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Verbindung I und Dinocap der Formel II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung I und Dinocap der Formel II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 (I:II) bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:50, insbesondere 5:1 bis 1:20 angewandt.

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 4000 g/ha, vorzugsweise 100 bis 1500 g/ha, insbesondere 100 bis 1000 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegt entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 kg/ha.

Die Aufwandmengen für Dinocap der Formel II liegt entsprechend in der Regel bei 1 bis 3000 g/ha, vorzugsweise 100 bis 1500 g/ha, insbesondere 100 bis 1000 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und Dinocap der Formel II oder der Mischungen aus der Verbindung I und Dinocap II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Anwendung der Verbindungen durch Besprühen der Blätter.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindung I und Dinocap der Formel II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen,

Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 5 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine
 - 10 (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum,
 - 15 Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.
- 20 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
- 25 Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- 30

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.
- 35 Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 40

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

15

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiemaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und

Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

5 F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

10

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

15

2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

20

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

25

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

30

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

35

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet wer-

40

den. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventu-
5 tuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und
10 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

15 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1
20 zugemischt.

Die Verbindungen I und IIa und IIb, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und IIa und IIb bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende
30 Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter
35 Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen
5 Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Sporangienaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen
10 zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:
15

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

20

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
25

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.
30

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

35

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	-	Kontrolle (unbehandelt)	(92 % Befall)
2	I	16	56
3	II (Dinocap)	63	2
		16	2
		4	2

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
4	I+II 16+4 ppm 4:1	84	57
5	I+II 16+16 ppm 1:1	84	57
6	I+II 16+63 ppm 1:4	89	57

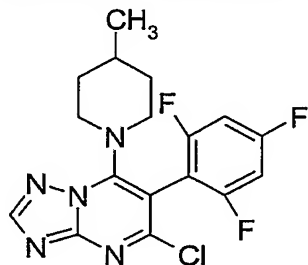
10 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

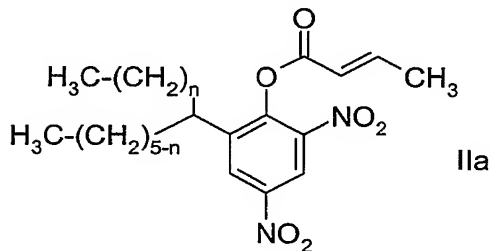
1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

- 5 (1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

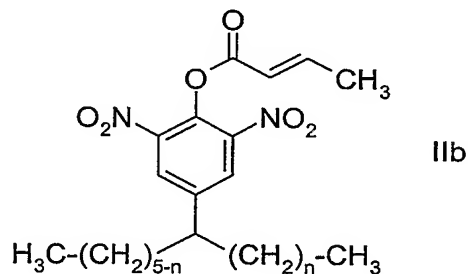


und

- 10 (2) das Dinocap der Formel II, bestehend aus den Dinitrophenolderivaten der Formeln IIa und IIb,



IIa



IIb

wobei n für 0, 1 oder 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 15 2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und das Mischprodukt II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
- 20 3. Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 25 4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten*, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und Dinocap II gemäß Anspruch 1 behandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und IIa und IIb gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 auf die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen oder den Boden in einer Menge von 5 g/ha bis 4000 g/ha aufwendet.
- 5 7. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
- 10 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Plasmopara viticola* bekämpft wird.
9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 15 10. Verwendung der Verbindung I und des Mischproduktes II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von *Oomyceten* geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 //(A01N43/90, 37:06)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 17, line 31; example 2 -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">4 April 2005</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">11/04/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Bertrand, F</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013936

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9846607	A	22-10-1998	AT 202779 T 15-07-2001
		AU 6576898 A 11-11-1998	
		DE 69801048 D1 09-08-2001	
		DE 69801048 T2 14-03-2002	
		DK 975634 T3 24-09-2001	
		EP 0975634 A1 02-02-2000	
		ES 2160408 T3 01-11-2001	
		GR 3036714 T3 31-12-2001	
		PT 975634 T 28-12-2001	
		WO 9846607 A1 22-10-1998	
		ZA 9803055 A 11-10-1999	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013936

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90
 //(A01N43/90,37:06)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 31; Beispiel 2 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5516 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bertrand, F

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013936

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9846607 A	22-10-1998	AT 202779 T	15-07-2001
		AU 6576898 A	11-11-1998
		DE 69801048 D1	09-08-2001
		DE 69801048 T2	14-03-2002
		DK 975634 T3	24-09-2001
		EP 0975634 A1	02-02-2000
		ES 2160408 T3	01-11-2001
		GR 3036714 T3	31-12-2001
		PT 975634 T	28-12-2001
		WO 9846607 A1	22-10-1998
		ZA 9803055 A	11-10-1999
